日本国特許庁 JAPAN PATENT OFFICE S. Okamoto 12/16/03 Q78955

2010

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日 Date of Application:

2003年 1月 8日

出 願 番 号 Application Number:

特願2003-001912

[ST. 10/C]:

[JP2003-001912]

出 願 人
Applicant(s):

住友化学工業株式会社

2003年11月 4日

特許庁長官 Commissioner, Japan Patent Office 今井康



【書類名】

特許願

【整理番号】

P155255

【提出日】

平成15年 1月 8日

【あて先】

特許庁長官殿

【国際特許分類】

COSL 67/00

C08G 63/60

【発明者】

【住所又は居所】

茨城県つくば市北原6

住友化学工業株式会社内

【氏名】

大友 新治

【発明者】

【住所又は居所】

茨城県つくば市北原6

住友化学工業株式会社内

【氏名】

岡本 敏

【特許出願人】

【識別番号】

000002093

【氏名又は名称】

住友化学工業株式会社

【代理人】

【識別番号】

100093285

【弁理士】

【氏名又は名称】

久保山 隆

【電話番号】

06-6220-3405

【選任した代理人】

【識別番号】

100113000

【弁理士】

【氏名又は名称】

中山 亨

【電話番号】

06-6220-3405

ページ: 2/E

【選任した代理人】

【識別番号】

100119471

【弁理士】

【氏名又は名称】 榎本 雅之

【電話番号】

06-6220-3405

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 010238

【納付金額】

21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】

明細書 1

【物件名】

要約書 1

【包括委任状番号】 0212949

【プルーフの要否】

要

【書類名】・明細書

【発明の名称】 誘電体ペースト及び誘電体膜

【特許請求の範囲】

【請求項1】

芳香族液晶ポリエステルと、溶媒と、誘電体粉末とを含有してなり、芳香族液晶ポリエステルと溶媒との合計量に対して芳香族液晶ポリエステル量が $0.5 \sim 50$ 重量%であり、かつ芳香族液晶ポリエステルと溶媒との合計量を100 重量部とした時、誘電体粉末量が $0.2 \sim 200$ 重量部であり、芳香族液晶ポリエステルが下記一般式(I)、(II)、(III)、(IV)で示される構成単位を含有してなり、全構成単位に対して、構成単位(I)が $12.5 \sim 30$ モル%、構成単位(II)が $12.5 \sim 30$ モル%、構成単位(IV)が $0 \sim 5$ モル%であることを特徴とする誘電体ペースト。

$$\begin{pmatrix}
O \\
\parallel \\
C - X_1 - O
\end{pmatrix}$$

$$\begin{pmatrix}
O & O \\
\parallel & \parallel \\
-C - X_2 - C
\end{pmatrix}$$
(II)

$$\left(\begin{array}{c}
O - X_3 - O \\
\end{array}\right)$$
(III)

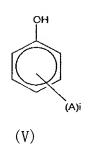
$$\begin{pmatrix}
O \\
C \\
X_4 \\
O
\end{pmatrix}$$

(式中、 X_I はナワトリレン基を表わし、 X_2 はフェニレン基またはナフトリレン基を表わし、 X_3 はフェニレン基、ナフトリレン基または下記式(III-1)で示される基を表わし、 X_4 はフェニレン基を表わす。)

(式中、Yは、直接結合、-S-、-CO-、 $-OCH_2CH_2O-$ 、または-O-を表わす。)

【請求項2】

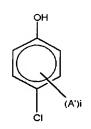
溶媒が、実質的に下記一般式(V)で示されるハロゲン置換フェノール化合物からなる請求項1記載の誘電体ペースト。



(式中、Aはハロゲン原子を表わすか、トリハロゲン化メチル基を表わし、iは 1~5の整数を表わし、iが2以上の場合、複数あるAは同一でも異なっていて もよい。)

【請求項3】

溶媒が、実質的に下記一般式(VI)で示されるハロゲン置換フェノール化合物からなる請求項1または2記載の誘電体ペースト。



(VI) . .

(式中、A'はハロゲン原子を表わすか、トリハロゲン化メチル基を表わし、iは0~4の整数を表わし、iが2以上の場合、複数あるAは同一でも異なっていてもよい。)

【請求項4】

芳香族液晶ポリエステルを溶媒に溶解して芳香族ポリエステル溶液を得、該溶液に誘電体粉末を添加して得られる請求項1~3のいずれかに記載の誘電体ペースト。

【請求項5】

誘電体粉末が、チタン酸バリウム、チタン酸ストロンチウム、チタン酸バリウムとチタン酸ストロンチウムの固溶体、および酸化タンタルからなる群から選ばれる少なくとも1種の粉末である請求項1~4のいずれかに記載の誘電体ペースト。

【請求項6】

芳香族液晶ポリエステルと溶媒の合計量を100重量部とした時、誘電体粉末量が5~100重量部である請求項1~5のいずれかに記載の誘電体ペースト。

【請求項7】

請求項1~6のいずれかに記載の誘電体ペーストを基板に塗布して得られることを特徴とする誘電体膜。

【発明の詳細な説明】

 $[0\ 0\ 0\ 1]$

【発明の属する技術分野】

本発明は、誘電体ペーストに関する。

[0002]

【従来の技術】

電子機器の性能向上や小型化、薄型化、軽量化のため、配線基板の薄型化、軽量化が図られている。配線基板を薄型化、軽量化するための方法としては、蒸着法やスパッタリング法により基板上に誘電体膜を形成する方法や誘電体ペーストを基板上にコーティングして誘電体膜を形成する方法(特許文献1参照)などが

知られている。・

[0003]

しかしながら、蒸着法やスパッタリング法による方法では、製膜のために50 0℃以上の高温が必要であり、電極材料の高温による劣化が起こるという問題が あった。

一方、誘電体ペーストを用いる方法では、上記したような高温による電極材料 の劣化の問題を解決することはできるが、なお得られた誘電体膜の誘電損失には 改善の余地が残されていた。

[0004]

【特許文献1】

特開2002-60595

[0005]

【発明が解決しようとする課題】

本発明の目的は、誘電損失が少ない誘電体膜を与える誘電体ペーストを提供することにある。

[0006]

【課題を解決するための手段】

本発明者らは、上記したような問題を解決し得る誘電体ペーストを見出すべく、鋭意検討を重ねた結果、下記一般式(I)で示されるヒドロキシナフトエ酸由来の構造単位を有する芳香族液晶ポリエステルと、溶媒と、誘電体粉末とを含有してなる誘電体ペーストが、誘電損失が少ない誘電体膜を与えることを見出し、本発明を解決するに至った。

[0007]

即ち、本発明は、芳香族液晶ポリエステルと、溶媒と、誘電体粉末とを含有してなり、芳香族液晶ポリエステルと溶媒との合計量に対して芳香族液晶ポリエステル量が $0.5\sim50$ 重量%であり、かつ芳香族液晶ポリエステルと溶媒との合計量を100重量部とした時、誘電体粉末量が $0.2\sim200$ 重量部であり、芳香族液晶ポリエステルが下記一般式 (I)、(II)、(III)、(IV)で示される構成単位を含有してなり、全構成単位に対して、構成単位 (I) が $40\sim75$ モル%

、構成単位(II)が $12.5 \sim 30$ モル%、構成単位(III)が $12.5 \sim 30$ モル%、構成単位(IV)が $0 \sim 5$ モル%であることを特徴とする誘電体ペーストを提供するものである。

$$\begin{pmatrix}
O \\
\parallel \\
C - X_1 - O
\end{pmatrix}$$

$$\begin{pmatrix}
O & O \\
-C & X_2 & C
\end{pmatrix}$$
(II)

$$\begin{array}{c}
\left(\begin{array}{c}
O - X_3 - O \\
\end{array}\right)
\end{array}$$
(III)

$$\begin{pmatrix}
O \\
\parallel \\
C - X_4 - O
\end{pmatrix}$$
(IV)

(式中、 X_1 はナフトリレン基を表わし、 X_2 はフェニレン基またはナフトリレン基を表わし、 X_3 はフェニレン基、ナフトリレン基または下記式(III-1)で示される基を表わし、 X_4 はフェニレン基を表わす。)

(式中、Yは、直接結合、-S-、-CO-、 $-OCH_2CH_2O-$ 、または-O-を表わす。)

" [0008]

【発明の実施の形態】

本発明の誘電体ペーストは、芳香族液晶ポリエステルと、溶媒と、誘電体粉末とを含有してなる。

誘電体粉末の含有量は、芳香族液晶ポリエステルと溶媒との合計量を100重量部とした時、 $0.2\sim200$ 重量部であることが必要であり、 $5\sim100$ 重量部であることが好ましく、 $5\sim50$ 重量部であることがより好ましい。

0.2 重量部未満では、誘電体粉末の添加効果が少なく、200重量部を超えると誘電体膜中の芳香族液晶ポリエステルのバインダーとしての効果が低下し、 膜強度が低くなる。

誘電体粉末の粒径は $0.1\sim20\,\mu$ mであることが好ましく、 $0.1\sim10\,\mu$ mであることが好ましい。

[0009]

誘電体粉末は、特に限定されないが、例えば、チタン酸バリウム、チタン酸ストロンチウム、チタン酸バリウムとチタン酸ストロンチウムの固溶体、チタン酸鉛などのチタン酸類、チタン酸ジルコン酸鉛、窒化タンタル、タンタル酸リチウム、ニオブ酸ストロンチウム・バリウム、ゲルマニウム酸鉛、三流化グリシン、ゲルマニウム酸鉛・バリウム酸化タンタル、窒化酸化タンタル、アルミナ、窒化アルミニウム、炭化珪素などの比誘電率が5以上の粉末が挙げられる。

これらは1種または2種以上を混合して用いてもよい。

中でも、チタン酸バリウム、チタン酸ストロンチウム、チタン酸バリウムとチタン酸ストロンチウムの固溶体及び酸化タンタルからなる群から選ばれる少なくとも1種の粉末であることが好ましい。

$[0\ 0\ 1\ 0]$

芳香族液晶ポリエステルの含有量は、芳香族液晶ポリエステルと溶媒との合計量に対して、 $0.5\sim50$ 重量%であることが必要であり、 $3\sim20$ 重量%であることが好ましく、 $5\sim10$ 重量%であることがより好ましい。

0.5重量%未満では、所定の誘電体の膜厚を得ることが困難となり、繰り返し塗布することが必要になるため生産性が低下する。また、50重量%を超える

と、芳香族液晶ポリエステルを溶解させることが困難となり、誘電体粉末を含有せしめた際に粘度が高くなるため、塗工が容易でなくなる。

[0011]

芳香族液晶ポリエステルは、下記一般式(I)、(II)、(III)、(IV)で示される構成単位を含有してなる。

$$\begin{pmatrix}
O & O \\
\parallel & \parallel \\
C - X_2 - C
\end{pmatrix}$$
(II)

$$\left(\begin{array}{c}
O \longrightarrow X_3 - O \longrightarrow \\
(III)
\end{array}\right)$$

$$\begin{pmatrix}
O \\
C \\
X_4 \\
O
\end{pmatrix}$$
(IV)

[0012]

式中、X1はナフトリレン基を表わし、下記の基であることが好ましい。

X₂ばフェニレシ基またはナフトリレン基を表わし、フェニレン基であることが好ましく、後述のハロゲン置換フェノール化合物を含む溶媒への溶解性の観点から下記の基であることがより好ましい。

 X_3 はフェニレン基、ナフトリレン基または下記式(III-1)で示される基を表わす。

式中、Yは、直接結合、-S-、-CO-、 $-OCH_2CH_2O-$ 、または-O-を表わす。

X3は下記の基であることが好ましい。

X₄はフェニレン基を表わす。

[0013]

芳香族液晶ポリエステルは、全構成単位に対して、構成単位(I)が $40\sim7$ 5 モル%、構成単位(II)が $12.5\sim30$ モル%、構成単位(III)が $12.5\sim30$ モル%、構成単位(IV)が $0\sim5$ モル%であることが必要であり、全構成単位に対して、構成単位(I)が $40\sim65$ モル%、構成単位(II)が $17.5\sim30$

モル%、構成単位(III)が $1.7.5 \sim 3.0$ モル%、構成単位(IV)が $0 \sim 5$ モル%であることが好ましく、全構成単位に対して、構成単位(I)が $4.5 \sim 5.5$ モル%、構成単位(II)が $2.2.5 \sim 2.7.5$ モル%で、構成単位(IV)が $0 \sim 5$ モル%であることがより好ましい。

構成単位 (I) が40モル%未満では、耐熱性・機械物性のバランスが悪くなり、構成単位 (I) が75モル%を超えると、溶解性・耐熱性が悪くなるので好ましくない。

[0014]

芳香族液晶ポリエステルの製造方法としては、溶融重合法、溶液重合法、スラリー重合法などが挙げられる。これらの重合法により製造された芳香族液晶ポリエステルは、更に減圧または不活性ガス中で加熱する固相重合により、分子量の増加を図ることができる。

溶液重合またはスラリー重合を行なう場合には、溶媒の使用が可能であり、溶媒としては、例えば、流動パラフィン、高耐熱性合成油、不活性鉱物油等が挙げられる。

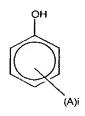
溶融重合を行なう場合には、反応系内が所定温度に達した後、減圧を開始して 所定の減圧度にして行なう。溶融重合を行い、攪拌機のトルクが所定値に達した 後、不活性ガスを導入し、減圧状態から常圧を経て、所定の加圧状態にして反応 系から芳香族液晶ポリエステルを排出する。

上記の方法は、例えば、特公昭47-47870号公報、特公昭63-3888号公報などに記載されており、適宜条件を変更して芳香族液晶ポリエステルを製造することができる。

[0015]

本発明に用いる溶媒としては、芳香族液晶ポリエステルを溶解できるものであれば特に限定されないが、下記一般式(V)で示されるハロゲン置換フェノール化合物を30重量%以上含有する溶媒が、常温または加熱下に芳香族液晶ポリエステルを溶解できるため好ましく使用される。

また、芳香族液晶ポリエステルを比較的低温で溶解できることから、ハロゲン 置換フェノール化合物(V)を60重量%以上含有する溶媒がより好ましく、他成 分と混合する必要がないため、ハロゲン置換フェノール化合物(V)が実質的に 1 0 0 重量%の溶媒がさらに好ましく使用される。

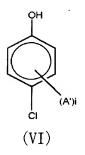


(V)

式中、Aはハロゲン原子を表わすか、トリハロゲン化メチル基を表わし、iは 1~5の整数を表わす。iが2以上の場合、複数あるAは互いに同一でも異なっ ていてもよいが、同一であることが好ましい。

$[0\ 0\ 1\ 6\]$

また、該溶媒は、芳香族液晶ポリエステルを比較的低温で溶解できることから、下記一般式(VI)で示されるハロゲン置換フェノール化合物を30重量%以上含む溶媒であることが好ましく、ハロゲン置換フェノール化合物(VI)を60重量%以上含む溶媒がより好ましく、ハロゲン置換フェノール化合物(VI)が実質的に100重量%の溶媒が、他成分と混合する必要がないためさらに好ましい。



式中、A'は、水素原子またはハロゲン原子を表わすか、トリハロゲン化メチル基を表わし、iは1~5の整数を表わす。iが2以上の場合、複数あるAは互いに同一でも異なっていてもよいが、同一であることが好ましい。

[0017]

ハロゲン原子としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、よう素原子が挙げられ、フッ素原子、塩素原子が好ましい。

ハロゲン原子がフッ素原子である一般式(V)の例としては、ペンタフルオロフェノール、テトラフルオロフェノール等が挙げられる。

ハロゲン原子が塩素原子である一般式(V)の例としては、oークロロフェノール、pークロロフェノールが挙げられ、溶解性の観点からpークロロフェノールが好ましい。

トリハロゲン化メチル基のハロゲンとしては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、よう素原子が挙げられる。

トリハロゲン化メチル基のハロゲンがフッ素原子である一般式(V)の例としては、3,5-ビストリフルオロメチルフェノールが挙げられる。

該溶媒としては、価格と入手性の観点から、 o 一クロロフェノール、 p 一クロロフェノールなどの塩素置換フェノール化合物を 3 0 重量%以上含む溶媒が好ましく使用され、溶解性の観点から、 p 一クロロフェノールを 3 0 重量%以上含む溶媒がより好ましく使用される。

[0018]

p-クロロフェノールは、さらに置換基を有していてもよく、上記一般式(VI)で示されるフェノール化合物が、価格と入手性の観点から好ましい。

ハロゲン置換フェノール化合物としては、例えば、テトラフルオロフェノール、ペンタフルオロフェノール、3,5ービストリフルオロメチルフェノール、pーフルオロフェノール、pークロロフェノール、oークロロフェノールなどが挙げられ、価格と入手性の観点から、oークロロフェノール、pークロロフェノールなどの塩素置換フェノール化合物が好ましく、溶解性の観点から、pークロロフェノールがさらに好ましい。

[0019]

本発明で使用される溶剤中には、溶液の保存時または後述の塗布時に芳香族液晶ポリエステルを析出させるものでなければ、ハロゲン置換フェノール化合物以外に他の成分を含有されていてもよい。

含有されていてもよい他の成分は、特に限定されるものではないが、例えば、 クロロホルム、塩化メチレン、テトラクロロエタン等の塩素系化合物などが挙げ られる。



[0020]

芳香族液晶ポリエステルは、ハロゲン置換フェノール化合物を30重量%以上含む溶剤100重量部に対して、作業性あるいは経済性の観点から、0.5~50重量部であることが好ましく、3~10重量部であることがより好ましい。0.5重量部未満では、生産効率が低下する傾向があり、50重量部を超えると溶解が困難になる傾向がある。

[0021]

本発明の誘電体ペーストには、本発明の効果を損なわない範囲で、シリカ、水酸化アルミニウム、炭酸カルシウムなどの無機フィラー、硬化エポキシ樹脂、架橋ベンゾグアナミン樹脂、架橋アクリルポリマーなどの有機フィラー、ポリアミド、ポリエステル、ポリフェニレンスルフィド、ポリエーテルケトン、ポリカーボネート、ポリエーテルスルホン、ポリフェニルエーテル及びその変性物、ポリエーテルイミドなどの熱可塑性樹脂、フェノール樹脂、エポキシ樹脂、ポリイミド樹脂、シアネート樹脂などの熱硬化性樹脂、シランカップリング剤、酸化防止剤、紫外線吸収剤などの各種添加剤を一種または二種以上を添加してもよい。

本発明の誘電体ペーストは、誘電体粉末が高い固形分比率、例えば、ペースト 全体に対して、20重量%以上で含有されていても低粘度で塗工することが可能 である。

[0022]

本発明の誘電体ペーストの調製方法は、特に限定されないが、例えば、芳香族 液晶ポリエステルを溶媒に溶解して芳香族ポリエステル溶液を得、該溶液に誘電 体粉末を添加するなどの方法が挙げられる。

[0023]

誘電体膜は、本発明の誘電体ペーストを基板に塗布して得られる。

具体的には、本発明の誘電体ペーストを、必要に応じて、フィルターなどによってろ過するなどして誘電体ペースト中に含まれる微細な異物を除去した後、基板に塗布し、溶媒を除去することにより誘電体膜を得ることができる。

使用する誘電体ペーストの粘度は、塗布方法により適正な粘度は異なるが、0 . 1ポイズ~200ポイズであることが好ましく、0.5ポイズ~30ポイズで あることがより好ましい。

塗布方法は、特に限定されないが、例えば、スピンコート法、バーコート法、 スプレーコート法などの公知の方法を採用することができる。

溶媒除去の方法は、特に限定されないが、溶媒の蒸発により行なうことが好ま しい。

溶媒を蒸発させる方法としては、加熱、減圧、通風などの方法が挙げられるが、中でも生産効率、取り扱い性の点から加熱により蒸発させることが好ましく、通風しつつ加熱して蒸発させることがより好ましい。

加熱温度は、通常、100~150℃程度である。

得られる誘電体膜は、必要に応じて、さらに熱処理を行ってもよい。

熱処理の温度は、通常、200~400℃程度である。

誘電体膜の厚みは、用途により異なるが、 $0.5 \mu m \sim 500 \mu m$ であることが好ましく、 $1 \mu m \sim 100 \mu m$ であることがより好ましい。

なお、用いられる基板は、特に限定されないが、例えば、プリント基板に用いるガラス繊維にエポキシ樹脂を含浸させてなる基板、BT基板(三菱瓦斯化学社製)などが具体的に挙げられる。

また、誘電体膜は、テフロン(R)、金属、ガラス等からなる表面平坦かつ均一な支持体上に本発明の誘電体ペーストを塗布し、溶媒を除去し、該支持体上から剥離することによっても得ることができる。

[0024]

本発明の誘電体ペーストは、誘電体粉末が高い固形分比率で含有されていても 誘電損失が低く、低粘度で、塗工が容易であるので、該誘電体ペーストを用いて 、生産性よく、誘電体膜を得ることができる。

得られる誘電体膜は、表面が平滑で、膜厚が均一であり、比誘電率が高く、誘電損失が小さいことから、受動素子・能動素子内臓基板などの用途に好適に使用することができる。

[0025]

【実施例】

以下、本発明を実施例を用いて説明するが、本発明が実施例により限定される

ものでないことは言うまでもない。

製造例1

攪拌装置、トルクメータ、窒素ガス導入管、温度計及び還流冷却器を備えた反応器に、2-ヒドロキシ-6-ナフト工酸256g(1.36モル)、4,4'ージヒドロキシビフェニル 63.3g(0.34 モル)、イソフタル酸 56.5g(0.34 モル)及び無水酢酸 229g(2.24 モル)、を仕込んだ。反応器内を十分に窒素ガスで置換した後、窒素ガス気流下で15分かけて150℃まで昇温し、温度を保持して3時間還流させた。その後、留出する副生酢酸、及び未反応の無水酢酸を留去しながら170分かけて320℃まで昇温し、トルクの上昇が認められる時点を反応終了とみなし、内容物を取り出した。得られた固形分は室温まで冷却し、粗粉砕機で粉砕後、窒素雰囲気下250℃で3時間保持し、固相で重合反応を進めた。

[0026]

製造例2

攪拌装置、トルクメータ、窒素ガス導入管、温度計及び還流冷却器を備えた反応器に、2-ヒドロキシ-6-ナフトエ酸256g(1.36モル)、4,4' -ジヒドロキシビフェニル 63.3g(0.34モル)、イソフタル酸 56.5g(0.34モル)及び無水酢酸 229g(2.24モル)、を仕込んだ。反応器内を十分に窒素ガスで置換した後、窒素ガス気流下で15分かけて150℃まで昇温し、温度を保持して3時間還流させた。その後、留出する副生酢酸、及び未反応の無水酢酸を留去しながら170分かけて320℃まで昇温し、トルクの上昇が認められる時点を反応終了とみなし、内容物を取り出した。得られた固形分は室温まで冷却し、粗粉砕機で粉砕後、窒素雰囲気下270℃で3時間保持し、固相で重合反応を進めた。

[0027]

実施例1

製造例1により得た芳香族液晶ポリエステル5gを、p-クロロフェノール9 5gに120℃で攪拌しながら溶解し、得られた溶液をTV-20型粘度計を用いて粘度を測定した(4.11ポイズ、27℃)。その後芳香族液晶ポリエステ

[0028]

実施例2

[0029]

以上の実施例では、誘電体粉末としてチタン酸バリウムを用いたが、この他に チタン酸ストロンチウム、酸化タンタルを用いても、同様の効果を得ることがで きる。 [0030]

【発明の効果】

本発明によれば、誘電損失が少ない誘電体膜を与える誘電体ペーストを提供することが可能となる。

【書類名】

要約書

【要約】

【課題】

誘電損失が少ない誘電体膜を与える誘電体ペーストを提供する.

【解決手段】

- [1] ヒドロキシナフトエ酸由来の構造単位を特定量含有してなる芳香族液晶ポリエステルと、溶媒と、誘電体粉末とを含有してなる誘電体ペースト。
- [2] 芳香族液晶ポリエステルを溶媒に溶解して芳香族ポリエステル溶液を得、 該溶液に誘電体粉末を添加して得られる[1] 記載の誘電体ペースト。
- [3] [1] または [2] 記載の誘電体ペーストを基板に塗布して得られることを特徴とする誘電体膜。

【選択図】

なし

特願2003-001912

出願人履歴情報

識別番号

[000002093]

1. 変更年月日

1990年 8月28日

[変更理由]

新規登録

住 所

大阪府大阪市中央区北浜4丁目5番33号

氏 名 住友化学工業株式会社